ÜBER EINE

SYNTHESE AROMATISCHER OXYALDEHYDE

UND ÜBER DIE

CONDENSATIONSPRODUKTE

AUS

AROMATISCHEN ALDEHYDEN UND AMINEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT

ZU

TÜBINGEN

ACAD. LUDW. BAT. BURG.

VORGELEGT VON

RUDOLF ZOEPPRITZ

AUS

MERGELSTETTEN.

FREIBURG I. B. 1902.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI CHR. LEHMANN'S NACHFOLGER
U. HOCHREUTHER.

Von der Fakultät angenommen am 5. Dez. 1902.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN HERZLICHER DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. OTTO DIMROTH ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. OTTO DIMROTH, für das mir stets erwiesene Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie dem Leiter des hiesigen Instituts, Herrn Prof. Dr. W. WISLICENUS, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Allgemeiner Teil:

Einleitung 9
Synthese aromatischer Oxyaldehyde 9
Condensationsprodukte aus aromatischen Aldehyden und Aminen 19

Experimenteller Teil:

Condensation von Formanilid mit Resorcin 28
Condensation von Formanilid mit Pyrogallol 31
Condensation von Formanilid mit β-Naphtol 33
Condensation von Formyldiphenylamin mit Resorcin . . 34
Condensation von Formanilid mit Acetessigester . . . 36
Benzaldehydanilinchlorhydrat 37
Benzaldehyd-p-toluidinchlorhydrat 37
Benzaldehyd-β-naphtylaminchlorhydrat 38
Benzaldehyd-p-nitranilinchlorhydrat 38
Salicylaldehyd-anilinchlorhydrat 39
P-oxybenzaldehyd-anilinchlorhydrat 41
P-dimethylamidobenzaldehyd-anilinchlorhydrat 42
P-dimethylamidobenzaldehyd-β-naphtylaminchlorhydrat . 43
Benzophenon-anilinchlorhydrat 45

Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Folgende Arbeit besteht aus zwei ziemlich lose zusammenhängenden Teilen. Der erste ist eine neue Synthese aromatischer Oxyaldehyde durch Condensation von Phenolen mit Formanilid. Als Zwischenprodukte wurden dabei additionelle Verbindungen der Aldehyde mit Anilin von der allgemeinen Formel Ar. C H (O H) . N H . $C_6 H_5$ erhalten, die einer bisher kaum bekannten Körperklasse angehören. Da diese Verbindungen sich bei weitem beständiger erwiesen, als es nach den allerdings sehr spärlichen früheren Untersuchungen zu erwarten war, wurde ein zweiter Teil angegliedert, der sich mit den Darstellungsbedingungen und Eigenschaften dieser Aldehydaniline beschäftigt.

I. Synthese aromatischer Oxyaldehyde.

Eine directe Synthese aromatischer Oxyaldehyde mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaktion ist bis jetzt noch nicht ausgeführt, was seinen Grund in der Nichtexistenzfähigkeit des Ameisensäurechlorids hat,

welches bekanntlich bei seiner Bildung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt:

$$H . CO . Cl = CO + H Cl .$$

In der Litteratur finden sich nun aber eine Reihe von allgemeinen Methoden, um die Aldehydogruppe in den Benzolkern einzuführen. Zunächst ist hier zu erwähnen die Synthese von Reiner und Tiemann,[1]) jene wichtige kernsynthetische Bildungsweise, bestehend in der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenole.

Bei dieser Reaktion tritt das Chloroform in o- und p-Stellung zum Phenolhydroxyl ein, und gleichzeitig wird dasselbe durch das Alkali in die Aldehydogruppe umgewandelt nach folgender Gleichung:

$$C_6 H_5 . OH + CHCl_3 + 4 KOH$$
$$= KO . C_6 H_4 . CHO + 3 K Cl + 3 H_2 O$$

Bei der allgemeinen Anwendung dieser Synthese ergaben sich nun eine Reihe von Nachteilen, die in folgendem aufgeführt werden sollen. Die Ausbeuten an Aldehyd sind in manchen Fällen keine sehr günstigen, sehr oft bilden sich gleichzeitig verschiedene Isomere; dann werden, wie bei der Darstellung von Resorcyl- und Orcylaldehyd, mehrere Aldehyd-Gruppen eingeführt, so dass eine oft schwierige Trennung der Dialdehyde notwendig wird. Häufig tritt unter dem wasserentziehenden Einfluss des starken Alkalis durch Wechselwirkung zwischen einem Teil des gebildeten Oxyaldehyds und dem noch unzersetzten Phenol eine Condensation ein, unter Bildung von nur schwierig zu entfernenden, gefärbten, harzigen Nebenprodukten. Schliesslich sei noch erwähnt, dass einige Phenole, wie z. B. α-Naphtol und Pyrogallol, nach dieser Reaktion keinen Aldehyd liefern.

---

[1]) Ber. 9, 1268 (1876).

Die oben erwähnte Thatsache, dass Ameisensäurechlorid bei seiner Bildung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt, veranlasste Gattermann[1]) an Stelle des unbeständigen Chlorides dessen Spaltungsstücke, also Kohlenoxyd und Salzsäure, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe einwirken zu lassen, um so zu Aldehyden zu gelangen. Nach vergeblichen Versuchen mit den verschiedensten Condensationsmitteln, wie Platinmohr, Platinasbest, Thierkohle, Kieselguhr etc., erwies sich Kupferchlorür als dasjenige Condensationsmittel, das die Reaktion in oben erwähntem Sinne einleitete. Auf diese Weise konnte Gattermann Aldehyde von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Xylol, Aethylbenzol und Mesitylen, erhalten; doch versagte die Reaktion bei den Phenoläthern, da sich das zur Synthese erforderliche Kupferchlorür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in dem Phenoläther nicht auflöste.

Dies führte zu einer weiteren Synthese von Gattermann,[2]) der von der Ueberlegung ausging, dass sich Blausäure, die auch in der tautomeren Form C=NH auftritt, wie Kohlenoxyd bei Gegenwart von Aluminiumchlorid an aromatische Verbindungen anlagern könne.

Bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäuregas auf die Phenole und deren Aether mit oder ohne Zugabe von Aluminiumchlorid lagert sich die Doppelverbindung von Blausäure und Salzsäure, das Chlorid der Imidoameisensäure $C(H)(Cl)=NH$, unter Austritt von Salzsäure an den Benzolkern an, und es entsteht das salzsaure Salz eines Aldimins, das durch Spaltung mit

[1]) Ber. 30, 1622 (1897).

[2]) Ber. 31, 1149, 1765 (1898).

Säuren oder Alkali leicht in den Aldehyd umgewandelt werden kann. Die Bildung des Aldehyds nach dieser Synthese geht also nach folgenden Gleichungen vor sich:

I. $CNH + HCl = C(H)(Cl)=NH$

II. $C_6H_5 . OH + C(H)(Cl)=NH = C_6H_4(OH)(CH=NH, HCl)$

III. $C_6H_4(OH)(CH=NH, HCl) + H_2O = C_6H_4(OH)(CHO) + NH_4 . Cl$

Die Synthese bietet der Tiemann-Reiner'schen gegenüber die Vorteile, dass stets nur eine Aldehydogruppe eingeführt wird, dass nur ein einziges der möglichen Isomeren entsteht, und dass sich eine Condensation der Oxyaldehyde mit unveränderten Phenolen unter Bildung von gefärbten Nebenprodukten nicht vollzieht; immerhin dürfte aber beim Arbeiten in grösserem Massstab das Hantieren mit wasserfreier Blausäure als etwas lästig empfunden werden.

Ein Analogon dieser Darstellung von Phenolaldiminen ist die Synthese von Phenolaldoximen von Scholl und Bertsch,[1]) die darauf beruht, dass bei der Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe sich die Knallsäure als Oxim des Kohlenoxyds zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff des Benzolkerns einschiebt nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + C=N . OH = C_6H_5 . CH=N . OH .$$

Da aber Aluminiumchlorid als Condensationsmittel bei Phenolen nicht verwendbar ist, so condensierten Scholl und Bertsch Knallquecksilber und Phenole mit concentrierter Salzsäure. Es entsteht hier zunächst

[1]) Ber. 32, 3492 (1899); 34, 1441 (1901).

das Monochlorformaldoxim $CHCl = N . OH$,[1]) das auf mehrwertige Phenole derartig einwirkt, dass unter Austritt von Salzsäure die Chlorhydrate von Phenolaldoximen entstehen. Auch hier lassen sich die Aldehyde leicht durch Spaltung der Chlorhydrate mit verdünnten Säuren oder Alkali erhalten. Es lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

I. $(C=N . O)_2 Hg + 4 HCl = HgCl_2 + 2 \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \!\!> C=NOH$

II. $C_6 H_4 (OH)_2 + Cl . CH=N . OH$
$= C_6 H_3 (OH)_2 . CH = N . OH, HCl$

III. $C_6 H_3 (OH)_2 . CH = N . OH, HCl + H_2 O$
$= C_6 H_3 (OH)_2 . CHO + H_2 N . OH, HCl$

Diese Synthese war aber nur bei mehrwertigen Phenolen mit metaständigen Hydroxylen anwendbar.

Es erübrigt noch, eine Synthese zur Darstellung von Aldehyden zu erwähnen, die aber nur im Einzelfalle zur Anwendung gebracht wurde. Knöfler und Bössneck[2]) haben durch die Condensation von Chloralhydrat mit aromatischen tertiären Aminen dialkylierte para-Amidobenzaldehyde erhalten nach folgenden Gleichungen:

I. $CCl_3 . CHO + C_6 H_5 . N (CH_3)_2$
$= CCl_3 . CH (OH) . C_6 H_4 . N (CH_3)_2$

II. $CCl_3 CH (OH) . C_6 H_4 . N (CH_3)_2 + 4 KOH$
$= C_6 H_4 \begin{matrix} N (CH_3)_2 \\ CHO \end{matrix} + 3 KCl + H . COOK + 2 H_2 O$

Die Aldolreaktion tritt hier schon bei gelindem Erwärmen einer Lösung von Chloralhydrat in Dimethylanilin ein; es erübrigt nur, das Condensationsprodukt

[1]) Ber. 27, 2816 (1894). Ann. 280. 303 (1894).
[2]) Ber. 20, 3193 (1887).

durch sein schwerlösliches salzsaures Salz zu isolieren und letzteres durch alkoholisches Kali zu spalten.

Dann wurde der Firma J. R. Geigy u. Cie. in Basel ein Patent[1]) erteilt auf die Darstellung des Paradimethylamidobenzaldehyds. Das Verfahren beruht darauf, dass man Formaldehyd auf ein Gemenge von Dimethylanilin und einem aromatischen Hydroxylamin einwirken lässt.

$$(CH_3)_2\,N\,.\,C_6\,H_5 + CH_2\,O + NH\,(OH)\,.\,Ar$$
$$= (CH_3)_2\,N\,.\,C_6\,H_4\,.\,CH : N\,.\,Ar + 2\,H_2\,O$$

Bei der Spaltung durch Säuren ergiebt sich der Dimethylamidobenzaldehyd.

Zum Schlusse soll noch ein Patent von Böhringer[2]) Erwähnung finden, nach welchem aromatische Amidoaldehyde dargestellt werden können durch Spaltung der Additionsprodukte von Alloxan mit aromatischen Aminen. Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen:

I. $$CO\begin{<}NH—CO\\NH—CO\end{>}CO + C_6\,H_5\,.\,N(CH_3)_2 = C_{12}\,H_{13}\,N_3\,O_4$$

II. $$C_{12}\,H_{13}\,N_3\,O_4 + 2\,H_2O = C_6\,H_4\begin{<}N\,(CH_3)_2\\CHO\end{>} + 2\,NH_3 + 2\,CO_2 + CO$$

Es erschien nun nicht ohne Interesse, noch weitere synthetische Methoden aufzufinden; hierbei erwies sich der folgende Weg als gangbar.

Nach dem Patent 41751 der Höchster Farbwerke[3]) bildet sich aus dem Anilid der Benzoësäure

---

[1]) Friedländer V. 101. Patent 103578.

[2]) C. 00. I. 1114.

[3]) Friedländer I. 44; II. 23.

$C_6H_5.NH.CO.C_6H_5$ durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid das Benzanilidimidchlorid $C_6H_5.N=C\begin{matrix}Cl\\C_6H_5\end{matrix}$, das dann seinerseits wieder mit dem tertiären aromatischen Amin, z. B. Dimethylanilin, unter Abspaltung von Salzsäure reagiert nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.H + \begin{matrix}Cl\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C=N.C_6H_5$$
$$= (CH_3)_2N.C_6H_4\begin{matrix}>\\>\end{matrix}C=N.C_6H_5, HCl$$

Das nunmehr entstandene Phenyliminchlorhydrat des p-Dimethylamidobenzophenons wird leicht gespalten in Anilin und das substituierte Keton.

Ersetzt man Benzanilid durch Formanilid, so sollten nach Gleichung:

$$C_6H_5.N=C\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} + H.C_6H_4.N(CH_3)_2$$
$$= C_6H_5.N=C\begin{matrix}H\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix}, HCl$$

Anile von Aldehyden entstehen, die leicht zu spalten wären.

Es hat sich nun gezeigt, dass zur Einführung der Aldehydogruppe in aromatische Amine, wie beim Patent, dieser Weg nicht gangbar ist, wohl aber ist er sehr geeignet, um aus mehrwertigen Phenolen die entsprechenden Aldehyde darzustellen. Bis jetzt wurden nur Resorcin und Pyrogallol näher untersucht.

Der Entstehungsvorgang lässt sich wohl in analoger Weise wie in obenerwähntem Patent auf folgende Weise erklären:

Phosphoroxychlorid wirkt auf Formanilid ein, und es entsteht als Zwischenprodukt das in diesem Falle wohl nicht beständige Formanilidimidchlorid $C_6H_5.N=C\begin{matrix}H^{1})\\Cl\end{matrix}$

[1]) Wallach: Ann. 214. 234.

Dieses intermediär gebildete Produkt reagiert dann mit dem Pyrogallol resp. Resorcin derart, dass ein Wasserstoffatom des Benzolkerns mit dem Chloratom des Imidchlorids als Salzsäure austritt. Das entstandene Anil lässt sich dann durch Erwärmen mit verdünntem Alkali spalten in Anilin und den Aldehyd.

Nochmals zusammengefasst lassen sich also für die Entstehung des Resorcyl- bezw. Pyrogallolaldehyds folgende Gleichungen aufstellen:

I. $$3\,C_6H_5 . NH . CHO + PO Cl_3 = 3\,C_6H_5 . N = CH . Cl + H_3 PO_4$$

II. $$C_6H_4(OH)_2 + C_6H_5 . N = CH . Cl = C_6H_3(OH)_2 . CH = N . C_6H_5 + HCl$$

III. $$C_6H_3(OH)_2 . CH = N . C_6H_5 + H_2O = C_6H_3(OH)_2 . CHO + C_6H_5 . NH_2$$

Bei näherer Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigte sich nun, dass nicht das Anil als solches entstanden war, wohl aber das salzsaure Salz des Hydrates, das man auch als das Chlorhydrat des Anlagerungsproduktes von Resorcylaldehyd an Anilin auffassen kann, das Resorcylaldehydanilinchlorhydrat:

$$C_6H_3(OH)_2 . CH(OH) . NH . C_6H_5, HCl$$

Die Chlorhydrate zeichnen sich durch eine ganz bemerkenswerte Beständigkeit aus. Es gelang nicht, sie durch Säuren in glatter Weise zu spalten; mit etwas Vorsicht konnte aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden. Erst durch Aufkochen mit verdünnten Alkalien konnten die Condensationsprodukte in die entsprechenden Aldehyde gespalten werden.

Bei dem Versuche, β-Naphtol mit Formanilid zu condensieren, stiess ich auf grosse Schwierigkeiten bei der Isolierung des oder vielmehr der erhaltenen Reaktionsprodukte. Verfahren wurde bei der

Condensation gleich wie bei den mehrwertigen Phenolen; doch ergab sich sehr bald, dass eine ganze Reihe von verschiedenen Körpern entstanden waren. Offenbar waren in diesem Falle mehrere Naphtolmolekeln mit Formanilid in Reaktion getreten, oder aber hatten auch die Hydroxyle von Naphtolmolekeln unter sich mit einander reagiert, so dass die verschiedensten Versuche der Isolierung immer wieder daran scheiterten, dass kein einheitliches Produkt erhalten werden konnte. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid entstand ein Gemisch von verschiedenen Acetylverbindungen, die sich durch kein Mittel der Krystallisation trennen liessen. Nur ein Produkt konnte in einheitlichem Zustand erhalten und zur Analyse gebracht werden. Es ergab sich eine Zusammensetzung von $C_{57}H_{39}O_2N$; demnach waren fünf Molekeln β-Naphtol mit einer Molekel Formanilid unter Austritt von vier Molekeln Wasser zusammengetreten nach der Gleichung:

$$5\,C_{10}H_7.OH + C_6H_5NH.CHO = C_{57}H_{39}ON_2 + 4\,H_2O$$

Die Versuche, durch Spaltung des Körpers nähere Aufklärung über die Konstitution zu erhalten, scheiterten an der grossen Beständigkeit desselben. Selbst Kochen mit Alkalien oder mit Säuren veränderte das Produkt in keinerlei Weise.

Hieran wurde angeschlossen ein Versuch, Formyldiphenylamin mit Resorcin zu condensieren, hauptsächlich um zu untersuchen, ob hier das Hydrat, die Base des Chlorhydrates, $C_6H_3(OH)_2.CH(OH).N(C_6H_5)_2$ von Beständigkeit sein würde, da ja ein Uebergang in die Schiff'sche Base, wie bei dem Condensationsprodukt von Resorcin mit Formanilid, nicht möglich wäre. Es ergab sich, dass bei der Condensation eine Anilverbindung entstanden war; Versuche, dieselbe in

analysenreinem Zustande zu isolieren, scheiterten jedoch an der grossen Unbeständigkeit des entstandenen Salzes.

Anstatt Formanilid versuchte ich nunmehr Benzanilid mit Pyrogallol zu condensieren. Ich glaubte, so auf einem andern als dem bereits bekannten Weg[1]) zum Alizaringelb A, dem 2,3,4 Trioxybenzophenon, zu gelangen, nämlich gemäss folgender Gleichungen:

I. $$3\,C_6H_5 . NHCO . C_6H_5 + POCl_3 = 3\,C_6H_5 . N = C\begin{cases} C_6H_5 \\ Cl \end{cases} + H_3PO_4$$

II. $$C_6H_5 . N = C\begin{cases} C_6H_5 \\ Cl \end{cases} + C_6H_3(OH)_3 = C_6H_5 . N = C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_2(OH)_3 \end{cases} + HCl$$

III. $$C_6H_5 . N = C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_2(OH)_3 \end{cases} + H_2O = C_6H_5 . CO . C_6H_2(OH)_3 + C_6H_5 . NH_2$$

Molekulare Mengen von Benzanilid und Pyrogallol wurden innig vermengt mit einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur condensiert. Aus der nach dem Erkalten resultierenden syrupartigen braunen Schmiere liess sich aber durch Umkrystallisieren aus Alkohol nur unverändertes Benzanilid und zwar in quantitativer Ausbeute gewinnen.

---

[1]) Ber. 23, c. 43 (1890).

II. Condensationsprodukte aus aromatischen Aldehyden und aromatischen Aminen.

Die eben skizzierten Versuche hatten gelehrt, dass Resorcyl- und Pyrogallolaldehyd mit Anilin nicht nur zu Verbindungen von dem vielbekannten Typus des Benzylidenanilins zusammentreten, sondern dass ausserdem noch Verbindungen existieren, die eine Molekel Wasser mehr gebunden enthalten, und welche als Hydrate

$$C_6H_3(OH)_2 . CH(OH) . NHC_6H_5 \text{ resp.}$$
$$C_6H_2(OH)_3 CH(OH) . NHC_6H_5$$

zu betrachten sind.

Es hatte sich ferner ergeben, dass diese Verbindungen im freien Zustand zwar leicht Wasser abspalten, um in die Schiff'schen Basen überzugehen, dass sie aber als Salze sehr beständig sind, und ferner, dass die wasserfreien Anile des Resorcylaldehyds und Pyrogallolaldehyds beim Behandeln mit concentrierter Salzsäure nicht nur HCl, sondern $H_2O + HCl$ aufnehmen, um in die Hydrate überzugehen.

Es war von Interesse, Versuche darüber anzustellen, ob diese Beobachtungen auf eine allgemeine Basis gestellt werden konnten, und der wohluntersuchten Condensationsreaction so eine neue Seite abgewonnen werden konnte.

In der Litteratur finden sich nur einige wenige Beispiele, wo Hydratbildung, hervorgerufen durch directe Addition der Componenten beim Zusammentreten von Aldehyden mit aromatischen Aminen, beobachtet wurde.

Hantzsch und Kraft[1]) erhielten aus m-Amidobenzoësäure und Benzaldehyd eine Verbindung

$$C_6H_5 . CH(OH) . NH . C_6H_4 . COOH;$$

[1]) Ber. 24, 3521 (1891)

von Miller und Rohde[1]) stellten durch Lösen von p-Nitranilin in überschüssigem Benzaldehyd einen Körper von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5 . CH(OH) . NHC_6H_4 . NO_2$$

dar. Auch die Verbindungen von Chloral[2]) mit Anilin, p-Toluidin und p-Nitranilin von der allgemeinen Formel $CCl_3 . CH(OH) . NH . Ar$ sind Additionsproducte von aromatischen Aminen an einen Aldehyd. Diese Verbindungen verlieren leicht Wasser und gehen in Diphenaminverbindungen $CCl_3 . CH(NH . Ar)_2$ über. Zuletzt haben Hantzsch und Schwab[3]) Verbindungen wie das Benzaldehyd-p-Chloranilin und p-Bromanilin isoliert, die ebenfalls als Hydrate von Schiff'schen Basen angesehen werden müssen. Alle diese hydratischen Additionsprodukte wurden jedoch gewöhnlich nicht näher untersucht, da stets die entsprechenden wasserfreien Basen beständiger waren und zudem die Hydrate jeweils sehr leicht in die Anile übergingen oder aber in Aldehyd und Amin gespalten wurden.

Als analoge Verbindungen gehören hier auch noch angeführt die Additionsprodukte von Phenylhydrazin und verschiedenen Carbonylkörpern; so reagieren nach Baeyer und Kochendörfer[4]) Resorcin und zwei Molekeln Phenylhydrazin, Phloroglucin und drei Molekeln Phenylhydrazin; nach Wislicenus und Scheid[5]) der Methyl- und Aethylester der Oxalessigsäure und der Aethoxyoxalessigsäure -aethylester je mit einer Molekel Phenylhydrazin. Auch mit den von Biltz, Mauć und Sieden[6]) aufgefundenen Phenylhydrazin-p-

---

[1]) Ber. 25, 2053 (1892). [2]) Ann. 302. 361 (1898). [3]) Ber. 34, 830 (1901). [4]) Ber. 22, 2190 (1889). [5]) Ber. 24, 3006, 4210 (1891). [6]) Ber. 35, 2000 (1902).

sulfosäurehydraten ist eine Analogie nicht zu verkennen.

Wie oben erwähnt, waren nun aber die Salze der Additionsprodukte von Resorcylaldehyd, beziehungsweise Pyrogallolaldehyd mit Anilin weit beständiger als die freien Basen; es lag daher nahe, zu untersuchen, ob nicht allgemein die Aldehydaniline als Salze zu isolieren seien.

Diese Chlorhydrate sind nun zum grössten Teil gelb gefärbte Körper, die sich aus der concentrierten Auflösung des Aldehyds in einer Mischung von Amin mit concentrierter Salzsäure nach längerem Stehen krystallinisch ausscheiden. Einige von ihnen lassen sich aus verdünnter Salzsäure, allerdings nur bei Anwendung von grosser Vorsicht ohne Zersetzung, umkrystallisieren. Bei längerem Kochen mit Wasser zerfallen sie quantitativ in die Componenten, leichter erfolgt die Spaltung mit verdünntem Alkali. Im Laufe der Untersuchung stellte sich heraus, dass die Bildung einerseits in hohem Grade abhängig ist von der Gegenwart von Säure bei der Condensation, anderseits die Beständigkeit der entstehenden Produkte verschieden ist, je nach der Natur des angewandten Aldehyds, beziehungsweise Amins. So erhielten Hantzsch und Schwab[1]) Benzyliden-p-Nitranilin erst bei längerem Erwärmen (auf 120°) von Benzaldehyd und freiem p-Nitranilin. Benzaldehyd-p-Nitranilinchlorhydrat[2])

$$C_6H_5 . CH(OH) . NHC_6H_4 . NO_2, HCl$$

bildet sich dagegen bei Gegenwart von concentrierter Salzsäure momentan. Die Thatsache, dass in diesem Falle Gegenwart von Säure die Condensation be-

[1]) Ber. 34, 833 (1901).
[2]) Ber. 35, 989 (1902).

günstigt, ist um so merkwürdiger, als doch die Schiff'schen Basen schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst leicht durch wässerige Säuren gespalten werden.

Aus den Salzen wurde nunmehr versucht, die verschiedenen Hydratbasen zu gewinnen. Dies gelang in mehreren Fällen. Jedoch im Gegensatz zu den Chlorhydraten, die das Wassermolekül so fest gebunden hielten, dass es nicht ohne Zersetzung des Produktes entfernt werden konnte, wandelten sich die Hydratbasen mit grosser Leichtigkeit in die dadurch entstehenden Schiff'schen Basen um, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden über Schwefelsäure im Vacuum stehen liess. Nicht alle Hydratbasen der dargestellten Chlorhydrate waren aus diesem Grunde zu isolieren, manche, wie das Benzaldehyd-β-Naphtylamin, bilden, aus den Salzen in Freiheit gesetzt, sofort die Anhydroverbindung. Die andern, wie das Benzaldehyd-p-Nitranilin, das Resorcylaldehyd- und Pyrogallolaldehydanilin, wurden bis zur Gewichtskonstanz an der Luft getrocknet, der Schmelzpunkt bestimmt, dann bis zur Gewichtskonstanz im Vacuum getrocknet, der Gewichtsverlust bestimmt, wiederum der Schmelzpunkt festgestellt, und das entstandene Anil nunmehr zur Analyse gebracht.

Zu erwähnen ist hier noch, dass sich in der Litteratur eine Angabe findet, wonach von Miller und Rohde[1]) ein bei 85—86° schmelzendes Produkt erhielten, das sie als ein Anlagerungsprodukt von p-Nitranilin und Benzaldehyd bezeichneten. Später glaubten Hantzsch und Schwab[2]), dass das von ihnen isolierte Benzyliden-bis-p-Nitranilin $C_6H_5.CH(NHC_6H_4.NO_2)_2$ vom Schmelzpunkt 85—86°

[1]) Ber. 25, 2054 (1892).
[2]) Ber. 34, 823 (1901).

identisch sei mit dem v. Miller und Rohde'schen Körper. Nach meinen Untersuchungen glaube ich bestimmt, dass von Miller und Rohde seinerzeit bereits eine Hydratbase dargestellt hatten, da die von mir aus dem Benzaldehyd-p-Nitranilinchlorhydrat erhaltene Base dieselben Eigenschaften zeigt, wie der von v. Miller und Rohde dargestellte, allerdings in nicht ganz reinem Zustand erhaltene Körper.

Es ist noch nicht genügend Material gesammelt, um über den Zusammenhang der Beständigkeit der Hydrate mit den in den Aldehyd- resp. Aminrest eintretenden Gruppen eine bestimmte Gesetzmässigkeit erkennen zu können. Immerhin hat sich aber gezeigt, dass die von Biltz, Maué und Sieden[1]) für die Additionsprodukte von Phenylhydrazin-p- sulfosäure an Aldehyde aufgestellte Regel, nach der acidifizierende Gruppen im Aminrest einen hindernden Einfluss ausüben, und negative Substituenten im Aldehydrest eine grössere Beständigkeit hervorrufen, für diese Anile nicht zutrifft, da das Benzaldehyd-p-Nitranilinchlorhydrat sich als ein relativ und das p-Dimetylamidobenzaldehydanilinchlorhydrat als ein sehr beständiger Körper erwiesen hat.

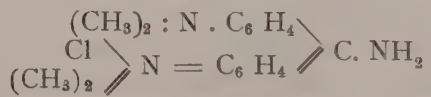
Beim Vergleiche der Schmelzpunkte der Condensationsprodukte aus Aminen und aromatischen Aldehyden stellte sich eine gewisse Gesetzmässigkeit heraus, die darin besteht, dass die Hydrate niedriger als die Schiff'schen Basen schmelzen und diese wieder niedriger als die Chlorhydrate. Im folgenden seien die Schmelzpunkte daher, systematisch geordnet, aufgeführt.

---

[1]) Ber. 35, 2000 (1902); Ann. 324. 310.

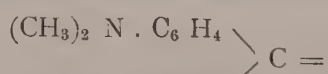
	Chlorhydrat.	Schiff'sche Base.	Hydrat	Pt. Salz
1. Pyrogallolaldehydanilin	233°-234°	194°-195°	179°-180°	225°-226°
2. P-Dimethylamidobenzaldehyd-β-Naphtylamin	230°-231°	170°-171°	164°-166°	—
3. P-Dimethylamidobenzaldehyd-Anilin	225°-226°	99°-100°	—	—
4. Para-oxybenzaldehydanilin	215°-216°	190°-192°	170°	208°-210°
5. Benzaldehyd-p-Nitranilin	188°	118°	85°-86°	—
6. Benzaldehyd-β-Naphtylamin	162°-163°	102°-103°	—	—
7. Resorcylaldehydanilin	140°-141°	125°-126°	110°	—
8. Ortho-oxybenzaldehydanilin	93°-94°	50,5°	(48°)	—
9. Benzaldehydanilin	—	48°	—	—

Von den Condensationsprodukten der Ketone mit Anilin wurde einstweilen nur Benzophenon untersucht. Es war dies von besonderem Interesse im Hinblick auf die Aufklärung der Constitution des Auramins. Die Mehrzahl der Chemiker giebt wohl der chinoïden Formel:



den Vorzug.

Für die Richtigkeit dieser Formel ergeben sich nämlich neue Anhaltspunkte, wenn die Auraminbase



, mit Säuren in

Berührung gebracht, ebenso wie die andern Ketonimine, sich zunächst in das Hydrat:

$(CH_3)_2\,N\,.\,C_6\,H_4$ \ / NH_2
C
$(CH_3)_2\,N\,.\,C_6\,H_4$ / \ OH verwandelt und dann als solches Salze bildet.

Bei diesem Versuch hat sich nun ergeben, dass das Phenylimin des Benzophenons

$$\begin{matrix} C_6\,H_5 \\ C_6\,H_5 \end{matrix} \diagdown\!\diagup C : NC_6\,H_5$$

beim Behandeln mit concentrierter Salzsäure in das Chlorhydrat des Benzophenonanilins $(C_6\,H_5)_2 : C\,(OH)\,.\,NH\,.\,C_6\,H_5$, HCl übergeht. Zieht man aber daraus den Schluss, dass auch das Auramin als Hydrat Salze bildet, so entspricht es dann durchaus den Carbinolen der übrigen Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe, z. B. dem Carbinol des Bittermandelölgrüns, und wird also wie dieses bei der Salzbildung in die chinoïde Form

$$\begin{matrix} (CH_3)_2 : N\,.\,C_6\,H_4 \\ Cl \\ (CH_3)_2 \end{matrix} \diagdown\!\diagup N = C_6\,H_4 \diagdown\!\diagup C\,NH_2$$

übergehen.

Ueber die Condensationsreaktion zwischen Aldehyden und Phenylhydrazin wurde nur ein einzelner Versuch angestellt.

Bei der Analogie der Eigenschaften der Phenylhydrazone und Anile wäre zu erwarten, dass unter den Bedingungen, bei welchen aus Aldehyden und Anilin sich Hydratsalze bilden, auch analoge Phenylhydrazonhydratsalze entstehen würden. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt; beim Erwärmen von molekularen Mengen von p-Oxybenzaldehyd und salzsaurem

Phenylhydrazin in concentrierter Salzsäure resultierte kein Salz, sondern es krystallisierte nach längerem Stehen das Phenylhydrazon des p-Oxybenzaldehyds vom Schmelzpunkt 177—178° aus. Es ist dies um so merkwürdiger, als Beilstein allgemein für Hydrazone angiebt: „sie entstehen in essigsaurer Lösung; Mineralsäuren dürfen bei der Condensation nicht zur Verwendung gebracht werden."

Eine ähnliche Thatsache haben inzwischen auch Sachs und Kempf[1]) festgestellt, die fanden, dass das 2,4-Dinitrobenzaldehydphenylhydrazon auch beim Vermischen der Lösungen der beiden Componenten in concentrierter Salzsäure ausfiele.

Die Arbeit kann wegen des grossen Umfangs des Stoffes keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen. Es ist notwendig, dass die Versuche noch weiter ausgedehnt werden und zwar wohl zunächst nach folgenden Richtungen:

1. Es müssen von den Benzaldehydanilinen und ihren Salzen, deren Darstellungsbedingungen in vorliegender Arbeit festgestellt sind, eine grössere Anzahl hergestellt werden, die sowohl im Aldehyd-, wie im Aminrest durch verschiedene Radikale substituiert sind, und durch vergleichende Versuche muss festgestellt werden, in welchem Sinne verschiedene Substituenten auf die Festigkeit dieser Verbindungen einwirken, um eine eventuell vorhandene Gesetzmässigkeit erkennen zu können.

2. Es ist wünschenswert, dass über die Condensation zwischen Ketonen und Aminen weitere Versuche

---

[1]) Ber. 35, 1231 (1902).

angestellt werden, um festzulegen, ob auch hier allgemein die Hydrate als Zwischenprodukte bei Spaltung und Zersetzung auftreten.

3. Es sollten auch aliphatische Aldehyde und Amine nach dieser Richtung einer Neuuntersuchung unterworfen werden.

Experimenteller Teil.

I. Synthese aromatischer Oxyaldehyde.

1. Condensation von Formanilid mit Resorcin.

22 g Resorcin und 24,2 g Formanilid (molekulare Mengen) werden in absolutem Aether gelöst und mit 10,2 g Phosphoroxychlorid ($^1/_3$ Molekül) vermischt. Nach kurzer Zeit tritt unter leichter Erwärmung Reaktion ein, wobei sich die Lösung intensiv gelb färbt. Man lässt, vor Feuchtigkeit geschützt, noch etwa zwölf Stunden stehen. Es hat sich dann eine gelbe, öldurchtränkte Krystallmasse abgeschieden, aus der man das reine Resorcylaldehyd-Anilin-chlorhydrat zweckmässig in der Weise isoliert, dass man in viel heissem Alkohol löst und dann mit Kochsalzlösung versetzt, die soweit verdünnt ist, dass Alkohol aus ihr kein Chlornatrium abscheidet. Nach längerem Stehen krystallisiert das salzsaure Salz des Condensationsproduktes in kleinen gelben Nädelchen aus. Zur vollständigen Reinigung krystallisiert man am besten aus warmer verdünnter Salzsäure um, aus der man die Verbindung in rhombischen Prismen erhält.

Die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt 32 g, das sind 60% der Theorie.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz hat die Zusammensetzung

$$C_6 H_3 (OH)_2 . CH (OH) . N H . C_6 H_5, H Cl.$$

Die Analyse ergab:

0,2005 g Substanz : 0,4268 g CO_2 0,0914 g $H_2 O$.
0,2348 g „ : 10,5 ccm N (18°, 737 mm).
0,1533 g „ : 0,0832 g Ag Cl.

$C_{13} H_{14} O_3 NCl$. Ber. C 58,3 — H 5,2 — N 5,2 — Cl 13,2
Gef. C 58,1 — H 5,0 — N 5,0 — Cl 13,4.

Es schmilzt bei 140—141° unter Zersetzung, löst sich leicht in Alkohol, wenig in kaltem Wasser; in Äther ist es unlöslich. Mit verdünnter, etwa 5-prozentiger Salzsäure lässt es sich längere Zeit ohne wesentliche Zersetzung kochen. In verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung in der Kälte ohne Zersetzung mit dunkelgelber Farbe; beim Erhitzen tritt rasch Spaltung ein in Resorcylaldehyd und Anilin. Aus 10 g Condensationsprodukt wurden 4,5 g Aldehyd und 4,1 g salzsaures Anilin erhalten. Berechnet sind 5,1 g, bezw. 4,8 g.

Resorcylaldehyd-Anilin.

$$C_6 H_3 (OH)_2 . CH (OH) . N H . C_6 H_5.$$

Trägt man das Chlorhydrat in auf 0° abgekühlte Natriumacetatlösung ein, so scheidet sich das freie Resorcylaldehyd—Anilin in gelben Kryställchen ab, die zur Analyse an der Luft bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 110°. Im Vacuum über Schwefelsäure verliert das Hydrat allmählich ein Molekül Wasser und geht dabei in die Anhydroverbindung über, das Dioxybenzylidenanilin:

$$C_6 H_3 (OH)_2 . CH : N . C_6 H_5,$$

dessen Schmelzpunkt bei 125—126° liegt.

0,2937 g Substanz verlieren nach 48 Stunden über Schwefelsäure 0,0236 g H_2O.

$C_{13}H_{13}O_3N$. Ber. H_2O 7,8.
Gef. H_2O 8,0.

Das Dioxybenzylidenanilin ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Aus Benzol lässt es sich gut umkrystallisieren. Die Analyse ergab:

0,1328 g Substanz : 0,3550 g CO_2 — 0,0610 g H_2O.
0,1084 g „ : 0,2900 g CO_2 — 0,0521 g H_2O.

$C_{13}H_{11}O_2N$. Ber. C 73,2; H 5,2
Gef. C 73,1 , 73,0; H 5,1 , 5,3.

Löst man es in warmer, 18-procentiger Salzsäure, so lagert es Wasser und Salzsäure an und wandelt sich wieder in Resorcylaldehyd-Anilinchlorhydrat um.

Darstellung des Resorcylaldehyds.

Zu diesem Zweck ist die mit Verlusten verknüpfte Reindarstellung des Resorcylaldehydanilinchlorhydrats nicht erforderlich. Man kocht vielmehr das rohe Condensationsprodukt, das noch die Phosphorsäure und Äther enthält, nach der Methode der nassen alkalischen Spaltung mit etwa 20 Teilen (vom Gewicht des angewandten Resorcins) dreiprocentiger Natronlauge, bis durch den vorgelegten Kühler kein Anilin mehr übergeht, säuert mit Schwefelsäure an und gewinnt den Resorcylaldehyd durch Ausäthern. Nach einmaliger Krystallisation aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle ist er rein, zeigt den Schmelzpunkt 134—135° und die Eigenschaften des bekannten von Gattermann und Berchelmann[1]) dargestellten Resorcylaldehyds. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren 80% der theoretischen.

1) Ber. 31, 1768 (1898).

Die wässerige Lösung des Resorcylaldehyds reagiert momentan mit salzsaurem Anilin unter Bildung des Resorcylaldehyd-Anilin-chlorhydrates.

2. Condensation von Formanilid mit Pyrogallol.

38 g Pyrogallol und 36,3 g Formanilid (molekulare Mengen) werden in absolut ätherischer Lösung mit $^1/_3$ Mol. — Gew. Phosphoroxychlorid (15,3 g) condensiert. Nach 12stündigem Stehen unter Abschluss von Feuchtigkeit ist eine krystallinische Masse abgeschieden, die dunkelbraun gefärbt ist, abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von Kochsalzlösung umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 70% der theoretischen.

Das Pyrogallolaldehydanilinchlorhydrat

$$C_6 H_2 (OH)_3 . CH (OH) . N H . C_6 H_5, H Cl$$

ist sehr leicht löslich in Alkohol; daraus mit verdünnter Kochsalzlösung gefällt, bildet es gelbe, kleine Prismen. Sehr gut lässt es sich aus warmer, verdünnter Salzsäure umkrystallisieren. Es scheidet sich hierbei langsam in nadelförmigen Krystallen aus, die einen sehr charakteristischen blauvioletten Oberflächenglanz besitzen. Die so gewonnenen Krystalle enthalten noch zwei Moleküle Krystallwasser, die im Exsiccator abgegeben werden.

0,2348 g Substanz verlieren 0,0284 g $H_2 O$.

$C_{13} H_{14} O_4 N Cl + 2 H_2 O$. Ber. $H_2 O$ 11,9;
Gef. $H_2 O$ 12,1.

Die vacuumtrockene Substanz gab folgende Analysenzahlen:

0,1171 g Substanz : 0,2358 g CO_2 0,0670 g $H_2 O$.
0,1675 g „ : 0,3376 g CO_2 0,0806 g $H_2 O$.
0,2300 g „ : 10,5 ccm N (18°, 737 mm).
0,2060 g „ : 0,1024 g Ag Cl.

$C_{13}H_{14}O_4NCl$. Ber. C 55,0 — H 4,9 — N 4,9 — Cl 12,5.
Gef. C 54,6; 55,0 — H 4,8; 5,2 — N 5,1 — Cl 12,3.
Das Salz schmilzt bei 233—234°.

Wird die Lösung in warmer, verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, so krystallisiert langsam im Laufe mehrerer Tage ein Platindoppelsalz in tafelförmigen Blättchen von schönem, blauviolettem Oberflächenschimmer aus, dessen Schmelzpunkt bei 225—226° liegt.

0,0563 g Substanz : 0,0120 g Pt
$C_{26}H_{28}O_8N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 21,5. Gef. Pt 21,3.

Pyrogallolaldehyd-Anilin.
$C_6H_2(OH)_3 . CH(OH) . NH . C_6H_5$.

Die freie Base wird aus dem Chlorhydrat durch Eintragen in eiskalte Natriumacetatlösung erhalten. Nach einigen Minuten tritt Farbenumschlag ein; das rot gefärbte Hydrat scheidet sich in kleinen Prismen ab, die an der Luft bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 179 bis 180°. Die Analyse wurde so ausgeführt, dass der Gewichtsverlust beim Trocknen im Exsiccator bestimmt wurde und die bleibende Anhydroverbindung zur Verbrennung gebracht wurde.

0,5685 g Substanz verloren 0,0432 g H_2O.
$C_{13}H_{13}O_4N$. Ber. H_2O 7,3 — Gef. H_2O 7,6.

Das 1.2.3.-Trioxybenzyliden-Anilin, welches bei 194—195° schmilzt, gab folgende Analysenzahlen:

0,1678 g Substanz : 0,4172 g CO_2 — 0,0772 g H_2O.
0,1280 g „ : 0,3193 g CO_2 — 0,0589 g H_2O.
$C_{13}H_{11}O_3N$. Ber. C 68,1 — H 4,8;
Gef. C 67,8 — H 5,0;
C 68,0 — H 5,1.

Diese Anhydroverbindung ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol. Sie krystallisiert aus Benzol in kleinen, roten Prismen. Löst man das Trioxybenzylidenanilin $C_6 H_2 (OH)_3 . CH = N . C_6 H_5$ in warmer, 18-procentiger Salzsäure, so lagert es Wasser und Salzsäure an, und es entsteht daraus wieder das Chlorhydrat des Pyrogallolaldehyd-Anilins.

Spaltung des Pyrogallolaldehyd-Anilin-chlorhydrats.

Gegen Säuren ist das Chlorhydrat ebenso beständig wie das Condensationsprodukt des Resorcylaldehyds; durch Alkalien lässt es sich leicht spalten. In der Kälte löst es sich in verdünnter Natronlauge ohne Zersetzung (Salzsäure fällt es wieder unzersetzt aus); beim Erwärmen wird bald Anilin in Freiheit gesetzt. Man arbeitet, um Oxydation während der Spaltung zu vermeiden, im Wasserstoffstrom, kocht wiederum, bis kein Anilin mit den Wasserdämpfen mehr übergeht, äthert nach dem Ansäuern aus und reinigt den isolierten Pyrogallolaldehyd über die Bisulfitverbindung oder durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle. Die Eigenschaften stimmen mit den Angaben von Gattermann und Berchelmann[1]) überein.

3. Condensation von Formanilid mit β-Naphtol.

Molekulare Mengen von β-Naphtol (48 g) und Formanilid (40 g) wurden in absolut ätherischer Lösung der Einwirkung von 20 g Phosphoroxychlorid ausgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Abschluss von Feuchtigkeit 6 Wochen lang stehen gelassen.

[1]) Ber. 31, 1769 (1898).

Nunmehr hatte sich ein braungelb gefärbtes, dickflüssiges, zum Teil krystallinisches Gemenge ausgeschieden. Da es sich so nicht filtrieren liess, wurde es mit Alkohol in der Kälte behandelt. Ein Teil ging in Lösung, der Rest wurde abgesaugt und zur weiteren Untersuchung der Krystallisation aus Pyridin unterworfen. Wie schon erwähnt, liess sich dadurch und durch verschiedene andere Operationen kein einheitliches Produkt isolieren. Es wurde daher nur das Filtrat einer weiteren Untersuchung unterworfen. Nach ca. 2tägigem Stehen hatten sich aus der alkoholischen Lösung braune derbe Krystalle ausgeschieden, die abgesaugt und aus Äther umkrystallisiert wurden. Nunmehr resultierten kleine, weisse, feine Nädelchen, die einen leichten Stich in's Rötliche zeigten und bei 205° schmolzen. Eine andere Probe, aus Pyridin umkrystallisiert, zeigte denselben Schmelzpunkt 205°.

Beim Kochen mit concentrierter Natronlauge trat keine Zersetzung ein; gegen Säuren erwiesen sich die Nädelchen beständig. In Wasser waren sie unlöslich, dagegen löslich in Äther, Benzol und Pyridin.

Die Analyse der aus Pyridin umkrystallisierten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1429 g Substanz : 0,4650 g CO_2 — 0,0638 g H_2O.
0,1760 g „ : 2,8 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{57}H_{39}O_2N$. Ber. C 88,9 — H 5,1 — N 1,8;
Gef. C 88,8 — H 5,0 — N 1,8.

Die Analyse der aus Äther umkrystallisierten Substanz ergab:

0,2414 g Substanz 4,5 ccm N (16°, 731 mm).

$C_{57}H_{39}O_2N$. Ber. N 1,8; Gef. N 2,1.

4. Condensation von Formyldiphenylamin und Resorcin.

Molekulare Mengen von Resorcin und Formyldiphenylamin mit überschüssigem Phosphoroxychlorid

wurden auf dem Wasserbad condensiert. Nach drei bis vierstündigem Stehenlassen wurde das Reaktionsgemisch fest und konnte auf Thonteller abgepresst und getrocknet werden.

Alle Versuche, das so erhaltene Produkt zu reinigen, scheiterten an der zu grossen Unbeständigkeit desselben. Alkohol löste den entstandenen Körper schon in der Kälte unter Zersetzung. Wurde die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, so schied sich sofort ein weisser Körper aus, der isoliert und getrocknet den Schmelzpunkt 55° zeigte und sich als identisch mit Diphenylamin erwies. In Soda löste sich das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur glatt auf; mit verdünntem Alkali trat Zersetzung ein, ebenso beim Kochen mit Wasser und mit verdünnten Säuren. In Äther war der Körper unlöslich.

Zur Charakterisierung wurden 2 g von diesem Produkt durch Kochen mit Wasser gespalten. In der abgekühlten Lösung schied sich Diphenylamin ab; dieses wurde abfiltriert, das Filtrat ausgeäthert und dann eingedampft. Aus der ätherischen Lösung liess sich Resorcylaldehyd isolieren und im eingedampften Filtrat Phosphorsäure nachweisen.

Der Nachweis obiger Spaltungsprodukte zeigt also, dass in dem Condensationsprodukt zwischen Resorcin und Formyldiphenylamin, das wegen seiner Unlöslichkeit in Äther wohl als ein Salz zu bezeichnen ist, thatsächlich eine Anilverbindung vorliegt, die aber so unbeständig war, dass sie nicht in analysenreinem Zustand zu isolieren war.

Weitere Versuche, Formyldiphenylamin mit Phenol und Pyrogallol zu condensieren, ergaben dasselbe negative Resultat. Auch hier gelang es nicht, ein

analysenreines Präparat zu isolieren; als Spaltungsprodukt konnte jeweils Diphenylamin nachgewiesen werden.

5. Condensation von Formanilid mit Acetessigester.

36,3 g Formanilid wurden in 39,3 g Acetessigester (molekulare Mengen) gelöst. Dann wurde zu dieser Lösung unter fortgesetzter Kühlung durch laufendes Wasser 18 g Phosphoroxychlorid zugegeben. Es trat nach und nach etwas dunklere Färbung ein; nach einigen Stunden wurde das Reaktionsgemisch dickflüssig und ganz dunkelbraun bis schwarz gefärbt. Nach Verlauf von weiteren zwei Tagen konnte abgesaugt und auf Thonteller getrocknet werden.

Aus Alkohol umkrystallisiert, resultierten weisse, seidenglänzende Nädelchen, die bei längerem Stehen an der Luft und im Exsiccator einen Stich in's Rötliche bekamen. Sie lösten sich sehr leicht in Wasser, auch die wässerige Lösung, die stark sauer reagierte, war leicht rötlich gefärbt. Durch Alkalien wurde aus ihr Anilin in Freiheit gesetzt. In Äther und sonstigen organischen Lösungsmitteln war die Substanz unlöslich; sie zeigte den Schmelzpunkt 186—187°.

Bei der Verbrennung ergab die Analyse folgende Zahlen:

0,133 g Substanz : 0,1917 g CO_2 — 0,0619 g H_2O.
0,126 g „ : 0,1820 g CO_2 — 0,0596 g H_2O.
0,2257 g „ : 16,6 ccm N (18°, 733 mm).
0,144 g „ : 10,6 ccm N (20°, 733 mm).

Gef. C 39,3, 39,4 — H 5,2, 5,2 — N 8,0, 8,1.

Ber. für pyrophosphorsaures Anilin:
C 39,6 — H 4,9 — N 7,8.

Die Eigenschaften der Substanz stimmen mit denen für pyrophosphorsaures Anilin von Nicholson[1]) seinerzeit gefundenen überein. Es hat also bei dieser Condensation der Acetessigester nicht reagiert, und es ist lediglich ein Produkt der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Formanilid entstanden.

II. Condensation zwischen aromatischen Aminen und Aldehyden.

1. Benzaldehyd-Anilin-Chlorhydrat.

$C_6H_5 . CH(OH) . NH . C_6H_5, HCl$

5 g Benzaldehyd (etwas mehr als 1 Molekül) und 6 g salzsaures Anilin (1 Mol.) sind in concentrierter wässriger Lösung auch beim Erwärmen ohne Einwirkung auf einander. Fügt man jedoch in der Kälte einige Tropfen concentrierter Salzsäure zu, so scheiden sich beim Reiben mit dem Glasstabe bald weisse Nädelchen ab, die jedenfalls das Benzaldehyd-Anilin-Chlorhydrat $C_6H_5 CH(OH) . NH . C_6H_5, HCl$ vorstellen. In analysenreinem Zustande konnte die Verbindung jedoch nicht dargestellt werden. Abgesaugt und auf Thonteller verrieben, beginnt sie, noch bevor völlige Trockenheit erreicht ist, nach Benzaldehyd zu riechen. Mit reinem Wasser zusammengebracht, zersetzt sie sich sofort vollständig in Benzaldehyd und salzsaures Anilin. Sie ist nur so lange beständig, als überschüssige Salzsäure anwesend ist.

2. Benzaldehyd-p-Toluidin-Chlorhydrat,

$CH_3 . C_6H_4 . NH . CH(OH) . C_6H_5, HCl$

das in analoger Weise erhalten wird, zeigte keine

[1]) Ann. 59 . 220 (1846).

grössere Festigkeit und konnte nicht in reinem Zustand zur Analyse gebracht werden.

3. Benzaldehyd-β-Naphtylamin-Chlorhydrat.

$C_6 H_5 . CH (OH) . NH . C_{10} H_7, HCl$

1 g salzsaures β-Naphtylamin wird in wenig heissem Wasser gelöst, 1 g Benzaldehyd und nach dem Erkalten ein Drittel Volumen concentrierter Salzsäure zugegeben. Bei heftigem Reiben scheiden sich tief gelb gefärbte Kryställchen des Additionsproduktes ab, die abgesaugt, auf Thonteller gebracht und im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet werden.

Die Analyse der Substanz ergab:

0,1584 g Subst. : 0,4160 g CO_2—0,0762 g $H_2 O$.

$C_{17} H_{16} ONCl$. Ber. C 71,4 — H 5,6;

Gef. C 71,6 — H 5,4.

Das Salz ist beständiger als die Verbindungen des Anilins und p-Toluidins; es lässt sich im Exsiccator mehrere Tage aufbewahren. An der Luft zersetzt es sich nach einiger Zeit; beim Zusammenbringen mit Wasser schon in einigen Augenblicken. Der Schmelzpunkt liegt bei 162—163°.

Beim Eintragen in auf 0° abgekühlte, verdünnte Sodalösung erhält man nicht das zu erwartende Hydrat, sondern dieses verliert sogleich Wasser und geht über in das schon bekannte Benzyliden-β-Naphtylamin[1]) vom Schmelzpunkt 102—103°.

4. Benzaldehyd-p-Nitranilin-Chlorhydrat.

$C_6 H_5 . CH (OH) . NH . C_6 H_4 . NO_2 (1,4), HCl$

Es lässt sich in derselben Weise darstellen, wie die oben beschriebene Verbindung und bildet ein hellgelbes Krystallpulver, das unscharf bei 188° schmilzt.

[1]) Claisen, Ann. 237, 273 (1887).

Unlöslich in Aether, wie alle diese Salze, leicht löslich in Alkohol. Mit Wasser zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet, und dann sogleich verbrannt, ergab die Substanz folgende Analysenzahlen:

0,2320 g Subst. : 0,4698 g CO_2 — 0,0919 g H_2O.
$C_{13}H_{13}O_3N_2Cl$. Ber. C 55,6 — H 4,6;
Gef. C 55,3 — H 4,4.

Benzaldehyd-p-Nitranilin.

$C_6H_5 . CH(OH) . NH . C_6H_4 . NO_2$ (1,4).

Das Chlorhydrat wird in Quantitäten von nicht über $^1/_2$ g in verdünnte Sodalösung bei 0° eingetragen. Die Farbe schlägt sofort nach Dunkelgelb um, und es scheidet sich das Hydrat aus, das zur Analyse bis zur Gewichtsconstanz an der Luft getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 85—86°. Im Vacuum über Schwefelsäure verliert es allmählich ein Molekül Wasser und wandelt sich in Benzyliden-p-Nitranilin[1]) vom Schmelzpunkt 117—118° um.

0,3640 g Subst. verlieren 0,0278 g H_2O.
$C_{13}H_{12}O_3N_2$. Ber. H_2O 7,4; Gef. H_2O 7,6.

Das so erhaltene Benzyliden-p-Nitranilin wurde verbrannt.

0,1350 g Subst. : 0,3430 g CO_2 — 0,0527 g H_2O.
0,1160 g Subst. : 12,9 ccm N (16°, 740 mm).
$C_{13}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 69,0 — H 4,4 — N 12,4.
Gef. C 69,3 — H 4,3 — N 12,6.

5. Salicylaldehyd-Anilin-Chlorhydrat.

(1.2) $HO . C_6H_4 . CH(OH) . NH . C_6H_5, HCl$.

12,9 g salzsaures Anilin werden in wenig Wasser gelöst und mit 12,2 g Salicylaldehyd durchgeschüttelt,

[1]) Ber. 25, 2054 (1892).

Nachdem zur Einleitung der Reaktion 6 Tropfen concentrierter Salzsäure beigefügt wurden, erstarrt unter erheblicher Selbsterwärmung fast momentan die Masse zu einem Brei hellgelber Krystalle. Diese Verbindung ist genügend beständig, so dass sie umkrystallisiert werden kann. Man verfährt so, dass man bei gewöhnlicher Temperatur in rauchender Salzsäure löst und dann in eine Kältemischung stellt. Die sich bald abscheidenden grünstichiggelben Krystalle werden über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 93—94°.

0,1232 g Subst. : 0,2793 g CO_2 — 0,0587 g H_2O.
0,1157 g Subst. : 6,2 ccm N (22°, 738 mm).
$C_{13}H_{14}O_2NCl$. Ber. C 62,0 — H 5,6 — N 5,6.
Gef. C 61,8 — H 5,3 — N 5,8.

Salicylaldehyd-Anilin.

(1.2) $HO . C_6H_4 . CH(OH) . NH . C_6H_5$.

Aus dem Chlorhydrat entsteht durch Eintragen in Sodalösung bei 0° das sehr leicht zersetzliche Hydrat, das sich äusserlich von der Anhydroverbindung, dem von Schiff[1]) und Emmerich[2]) dargestellten o-Oxybenzylidenanilin, nur wenig unterscheidet. Die Anhydroverbindung schmilzt bei 50,5°; für das Hydrat fand ich den Schmelzpunkt 48°. Dass thatsächlich ein Hydrat vorliegt, geht daraus hervor, dass das an der Luft bis zur Gewichtsconstanz[3]) getrocknete Präparat im Exsiccator über Schwefelsäure noch ein Molekül Wasser verlor und dann alle Eigenschaften, auch den

[1]) Ann. 150, 194 (1869).
[2]) Ann. 241, 344 (1887).
[3]) Aber nicht länger, als bis eben vollständige Gewichtsconstanz eingetreten ist; bei sehr langem Liegen an der Luft scheint allmählich die Anhydroverbindung zu entstehen.

Schmelzpunkt, der Anhydroverbindung, des Salhydranilids, besass.

0,3030 g Subst. : 0,0267 g H_2O.
$C_{13}H_{13}O_2N$. Ber. H_2O 8,4.
Gef. H_2O 8,8.

o-Oxybenzylidenanilin verwandelt sich mit rauchender Salzsäure in der Kälte wieder in das Chlorhydrat des Hydrates vom Schmelzpunkt 93—94°, während verdünnte Säuren in Salicylaldehyd und Anilin spalten.

6. p-Oxybenzaldehyd-Anilin-Chlorhydrat.

(1.4) $HO . C_6H_4 . CH(OH) . NH . C_6H_5, HCl$.

Es wird in derselben Weise erhalten, wie die Orthoverbindung, und ist noch erheblich beständiger als diese. Das Salz lässt sich aus warmer, etwa 20-procentiger Salzsäure ohne Zersetzung umkrystallisieren und bildet kleine hellgelbe Nädelchen, die bei 215—216° schmelzen; es lässt sich, wie auch die Orthoverbindung längere Zeit gut aufbewahren.

0,1468 g Subst. : 0,3332 g CO_2 — 0,0766 g H_2O.
$C_{13}H_{14}O_2NCl$. Ber. C 62,0 — H 5,6.
Gef. C 61,9 — H 5,8.

Platindoppelsalz.

Wird zur Lösung des Chlorhydrates in warmer, verdünnter Salzsäure Platinchlorid gefügt, so krystallisiert nach mehrtägigem Stehen ein Platindoppelsalz in dunkelgelb gefärbten Nädelchen, die zu Büscheln zusammengewachsen sind, und die den Schmelzpunkt 208—210° besitzen.

p-Oxybenzaldehyd-Anilin.

(1.4) $HO . C_6 H_4 . CH(OH) . NH . C_6 H_5$.

Durch Eintragen in auf 0° abgekühlte, verdünnte Sodalösung entsteht das Hydrat, das, auf Thontellern abgepresst und kurze Zeit an der Luft getrocknet, bei 170—175° schmilzt. Bei dem Versuch, bis zur Gewichtsconstanz an der Luft zu trocknen, fand eine ständige langsame Gewichtsabnahme statt, indem das Hydrat allmählich in p-Oxybenzylidenanilin überging. Im Exsiccator wird diese Umwandlung vollständig. Das so getrocknete Produkt schmilzt bei 190—192°, übereinstimmend mit den Angaben von Herzfeld[1])

7. p-Dimethylamidobenzaldehyd-Anilinchlorhydrat.

(1.4) $(CH_3)_2 N . C_6 H_4 . CH(OH) . NH . C_6 H_5, HCl$.

6,5 g salzsaures Anilin und 7,5 g p-Dimethylamidobenzaldehyd vom Schmelzpunkt 73°, dargestellt nach der Vorschrift von Knöfler und Bössneck[2]), wurden innig verrieben, und das Gemenge in sehr wenig Salzsäure (conc.) bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Nachdem abfiltriert war, schieden sich nach längerem Stehen in einer Kältemischung rote Nadeln aus.

An der Luft getrocknet, schmolzen die roten Krystalle bei 84—85°, im Vacuum über Natronkalk und $H_2 SO_4$ verloren sie 2 Moleküle Wasser.

0,1726 g Subst. : 0,0190 g $H_2 O$.

$C_{15} H_{19} ON_2 Cl + 2 H_2 O$. Ber. $H_2 O$ 11,4.

Gef. $H_2 O$ 11,0.

---

[1]) Ber. 10, 1271 (1877).

[2]) Ber. 20, 3193 (1887).

Die Analyse der bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1254 g Subst. : 0,2956 g CO_2 — 0,0800 g H_2O.
0,2627 g Subst. : 0,1412 g AgCl.
0,1318 g Subst. : 12,0 ccm N (20°, 736 mm).
$C_{15}H_{19}ON_2Cl$. Ber. C 64,6 — H 6,8 — Cl 12,8 — N 10,1.
Gef. C 64,3 — H 7,1 — Cl 13,2 — N 10,3.

Die im Vacuum getrocknete Substanz schmolz bei 225—226°; sie war in Wasser und Alkohol löslich, mit Alkali behandelt, wurde sie in die Componenten gespalten.

p-Dimethylamidobenzaldehyd-Anilin
$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH(OH).NH.C_6H_5$
liess sich nicht erhalten; beim Eintragen einer Lösung des Chlorhydrates in wenig H_2O in Natriumacetatlösung von 0° schied sich unter Farbenumschlag in gelb sofort das p-Dimethylamidobenzylidenanilin $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH=N.C_6H_5$ krystallinisch aus. Es wurde abgesaugt, getrocknet und verbrannt. Der Schmelzpunkt lag bei 99—100°.

Die Analyse ergab:

0,1224 g Subst. : 0,3589 g CO_2 — 0,0787 g H_2O.
0,1180 g Subst. : 13,3 cm N (23°, 735 mm).
$C_{15}H_{16}N_2$. Ber. C 80,3 — H 7,1 — N 12,5.
Gef. C 80,0 — H 7,1 — N 12,6.

8. p-Dimethylamidobenzaldehyd-β-Naphtylaminchlorhydrat.

(1.4) $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH(OH).NH.C_{10}H_7$, HCl

2 g salzsaures β-Naphtylamin wurde fein zerrieben in wenig Alkohol gelöst und zu der Lösung 1,66 g p-Dimethylamidobenzaldehyd, gelöst in wenig con-

centrierter Salzsäure, gegeben. Sofort trat Reaktion ein, die Lösung färbte sich dunkelbraun. Nach einiger Zeit schieden sich braune Krystalle, die einen violetten Oberflächenschimmer hatten, aus. Abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen, wurden sie über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet und verbrannt.

0,1133 g Subst. : 0,2881 g CO_2 — 0,0662 g H_2O.
0,1201 g Subst. : 9,2 ccm N (20°, 736 mm).
0,2073 g Subst. : 0,0920 g AgCl.
$C_{19}H_{21}ON_2Cl$. Ber. C 69,4 — H 6,4 — N 8,8 — Cl 10,8.
Gef. C 69,4 — H 6,4 — N 8,6 — Cl 11,0.

Die Krystalle schmolzen bei 230—231°, sind in Alkohol in der Wärme löslich, in H_2O nur sehr schwer löslich. In warmer verdünnter Salzsäure lösen sie sich; bei etwas Vorsicht kann man auf diesem Wege umkrystallisieren. Mit Wasser längere Zeit gekocht, wird die Verbindung in die Componenten gespalten; aus dem Filtrat krystallisiert der p-Dimethylamidobenzaldehyd vom Schmelzpunkt 73° aus.

p-Dimethylamidobenzaldehyd-β-Naphtylamin.

(1.4) $(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH(OH) . NH . C_{10}H_7$.

1 g Additionsprodukt vom Schmelzpunkt 230 bis 231° wurde in wenig Alkohol gelöst und die Lösung in auf 0° abgekühlte, verdünnte Sodalösung eingetragen. Es trat Farbenumschlag nach gelb ein, und und die Hydratbase schied sich aus. Sie wurde abgesaugt, bis zur Gewichtsconstanz an der Luft getrocknet, Smp.: 164—166°, dann der Gewichtsverlust bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum festgestellt, und das resultierende p-Dimethylamidobenzyliden-β-Naphtylamin $(CH_3)_2 : N . C_6H_4 . CH = N . C_{10}H_7$ vom Smp. : 170—171° verbrannt.

0,1808 g Subst. : verloren 0,012 g H_2O.
$C_{19}H_{20}ON_2$. Ber. H_2O 6,2.
Gef. H_2O 6,6.

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

0,1014 g Subst. : 0,3082 g CO_2 — 0,0616 g H_2O.
$C_{19}H_{18}N_2$. Ber. C 83,2 — H 6,6.
Gef. C 82,9 — H 6,8.

9. Benzophenon-Anilin-Chlorhydrat.

$$(C_6H_5)_2 = C \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NH} \end{matrix} . C_6H_5, \text{HCl}.$$

Das Phenyliminobenzophenon wurde nach der ausgezeichneten Methode von Gräbe[1]) aus Benzophenon und Anilin dargestellt. Durch Krystallisation aus Aceton erhielt ich es in grossen Würfeln, deren Schmelzpunkt bei 116° liegt, während Gräbe ihn zu 112—113° angiebt.

Uebergiesst man die fein gepulverte Verbindung in der Kälte mit rauchender Salzsäure, so löst sie sich rasch mit gelber Farbe auf; nach etwa einstündigem Stehen krystallisiert das Chlorhydrat in feinen weissen Kryställchen aus, die auf Thontellern abgepresst wurden und nach zweistündigem Stehen über Natronkalk und Schwefelsäure zur Analyse[2]) gelangten. Der Schmelzpunkt liegt bei 191—194°.

0,1430 g Subst. : 0,3858 CO_2 — 0,0698 g H_2O.
0,1277 g Subst. : 0,3400 g CO_2 — 0,0660 g H_2O.
0,3438 g Subst. : 0,1630 g AgCl.
$C_{19}H_{18}ONCl$. Ber. C 73,2 — H 5,8 — Cl 11,4.
Gef. C 73,6; 72,8 — H 5,4; 6,1 — Cl 11,7.

---

[1]) Ber. 32, 1680 (1899).

[2]) Die Analysenpräparate stammen von verschiedenen Darstellungen.

Für die wasserfreie Substanz $C_{19}H_{16}NCl$ würde sich berechnen:

C 77,6 — H 5,4 — N 4,8 — Cl 12,1.

Das Salz ist äusserst zersetzlich; mit reinem Wasser zerfällt es sofort in Benzophenon und Anilin, während es Salzsäure gegenüber eine grössere Beständigkeit zeigt.

2.4'-Diacetyldioxybenzophenon-Anilin-Chlorhydrat.

$$(CH_3CO.O.C_6H_4)_2 = C\begin{cases} OH \\ NH.C_6H_5, HCl. \end{cases}$$

Aus der Diacetylverbindung des 2.4'-Dioxybenzophenons[1]) wurde nach der Angabe von Gräbe und Keller mit 18-procentiger Salzsäure das Chlorhydrat dargestellt und nach sorgfältigem Trocknen im Exsiccator verbrannt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1256 g Subst. : 0,2993 g CO_2 — 0,0624 g H_2O.
0,1216 g Subst. : 0,2860 g CO_2 — 0,0612 g H_2O.
$C_{23}H_{22}O_5NCl$. Ber. C 64,6 — H 5,2.
Gef. C 65,0; 64,2 — H 5,5; 5,5.

Für das wasserfreie Salz $C_{23}H_{20}O_4NCl$ würde sich berechnen:

C 67,3 — H 4,8.

Gräbe und Keller haben von dieser Verbindung, wie auch vom Chlorhydrat der Acetylverbindung des Phenylimino-o-Oxybenzophenons, nur Chlorbestimmungen ausgeführt. Die Differenz im Chlorgehalt des wasserfreien Salzes und des Hydratsalzes ist so gering, dass den Autoren das Vorhandensein des Hydratwassers entging. Ihre Analysenzahlen stimmen gut

[1]) Der Schmelzpunkt liegt bei 120°.

überein mit den für die wasserhaltigen Verbindungen berechneten Zahlen.[1])

Der Schluss, dass diese Salze jedenfalls sich von den wasserhaltigen Verbindungen ableiten, ist also berechtigt.

---

[1]) Acetyl-o-Oxybenzophenonphenyliminchlorhydrat.
$C_{21}H_{18}O_2NCl$. Ber. 10,1 Cl.
Hydrat $C_{21}H_{20}O_3NCl$. Ber. Cl 9,7. Gef. 9,7.
Diacetyl-2.4'-Dioxybenzophenonphenyliminchlorhydrat.
$C_{23}H_{20}O_4NCl$. Ber. Cl 8,8.
Hydrat $C_{23}H_{22}O_5NCl$. Ber. Cl 8,3. Gef. Cl. 8,7.